

Abstract attached

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—5552

⑬ Int. Cl.³

G 03 G 5/06

5/09

H 01 L 31/08

識別記号

1 0 3

1 0 1

庁内整理番号

7265—2H

7265—2H

6824—5F

⑭ 公開 昭和56年(1981)1月21日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 電子写真用感光体

東京都中央区京橋二丁目 3 番 13

号東洋インキ製造株式会社内

⑯ 特 願 昭54—80749

⑰ 発 明 者 澤田学

⑱ 出 願 昭54(1979)6月28日

東京都中央区京橋二丁目 3 番 13

⑲ 発 明 者 藤野孝治

号東洋インキ製造株式会社内

東京都中央区京橋二丁目 3 番 13

⑳ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社

号東洋インキ製造株式会社内

東京都中央区京橋二丁目 3 番 13

㉑ 発 明 者 高野繁正

号

明 細 書

1. 発明の名称 電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. P型色素を内層としN型色素を外層として収着させたベリレン系顔料を結着剤中に分散し、これを導電性支持体に塗布した電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、2種の色素収着を施したベリレン系顔料を光導電体素子として用いた光感度、繰り返し使用による面質安定性などに優れた電子写真用感光体に関する。

一般に電子写真方式にはゼログラフィー方式のごとくセレン、硫化カドミウムなどの光導電素子を金属ドラム上に薄膜状に形成した感光体を暗所に帯電させ、光像を照射(露光)し静電潜像を形成させた後、トナーにより可視像を作り(現像)これを紙等に転写定着する方法、あるいはエレクトロファックス方式のように光導電性層を紙上に設け、この感光体上に帯電、露光、現像及び定着により光導電性層上に永久可視像を得る方法がある。

電子写真感光体の光導電体素子として現在広く用いられてい

るものに、無定形セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、ポリビニルカルバゾール等がある。無定形セレンは光導電体素子としての特性は良好であるが、製法が蒸着によらねばならず製造がむずかしく、蒸着膜は可撓性がなく、しかも毒性が強いため、その取り扱いに注意を要し、また高価であるという欠点がある。硫化カドミウム、酸化亜鉛は結着剤樹脂中に分散させた光導電性層の形で用いられるが、樹脂/光導電体素子の重量比が0.2~0.3以下でないとう用性のある感度が得られないため、可撓性、平滑度、硬度、引張り強度、耐摩擦性などの機械的な性質に欠点を有する。したがって、そのままでは反復使用に耐えることが出来ない。硫化カドミウムには毒性の問題にも考慮が必要である。一方、ポリビニルカルバゾールは電荷保持力、透明性、高分子感光材の自己成膜性などの利点を持ちながら、光感度が無機感光材料に比較して著しく劣るため、感度向上に優れた増感剤を開発しなければ実用に供せない。

一方、ベリレン系顔料を光導電体素子として用いた電子写真感光体も提案されており、無機光導電体を用いた電子写真感光体に無い性質、例えば可視性、加工性、無毒性などに優れているが、感度および電子写真感光体を繰返し使用する場合の面質安定性が必ずしも充分でなく、実用上は問題があった。

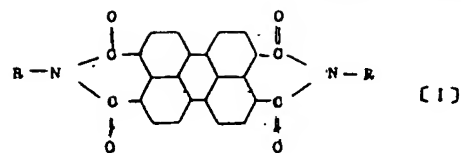
1号
改正

従来より、ベリレン系顔料などの有機顔料を光導電体素子として用いた電子写真感光体の増感法としては、化学増感、光学増感の2法が知られ、化学増感剤としては、トリニトロアントラセン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンなどの多環もしくは複素環ニトロ化合物、アントラキノンのキノン類、テトラノール- β -フェニレンジアミンなどの芳香族アミン類、およびテトラシアノエチレンなどのニトリル化合物などが知られている。また光学増感剤としては、キサンタン系染料、キノリン系染料などが知られており、それぞれ増感効果が知られている。しかしながら、実用に供した場合、未だ感度が若干不足であり、また感光体を繰り返し使用した場合における面質の変化、特に初期における変化が実用上の問題点となっている。

本発明は優れた光感度を持つと共に繰り返し使用による感度の安定性に優れたベリレン系顔料を用いた感光体に関する。すなわち、N型色素とP型色素との組合せによる2種の色素収着を施したベリレン系顔料を結着剤中に分散させてなる光導電性組成物を導電性基板上に形成せしめてなる電子写真感光体である。

本発明において、ベリレン系顔料とは下記一般式〔1〕で示される自体公知のものである。

- 3 -



(ただし、式中RはH、アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基を示す。)

RがP-エトキシフェニル基のものはOI, Pigment Red 123, 3,5-ジメチルフェニル基のものはOI, Pigment Red 149, メチル基のものはOI, Pigment Red 179, P-メトキシフェニル基のものはOI, Pigment Red 190, P-クロロフェニル基のものはPigment Red 189, また、水素原子のものはPigment Brown 26として知られている。

本発明に用いる光導電体素子はベリレン系顔料にP型色素を内層としN型色素を外層として収着させたものであり、P型色素、N型色素の種類、およびベリレン系顔料への収着処理方法によって、増感効果および繰り返しによる感度の安定性等は変わってくるが、適切な組合せを選択することにより、単なる光学増感以上の効果が得られる。

ベリレン系顔料に色素収着を施す場合、P型色素を収着させた

- 4 -

後、N型色素を収着させると増感効果が大きく有利である。しかしながら、P型色素とN型色素の2種の色素をベリレン系顔料表面上に同時に収着させても増感効果および繰り返し使用による面質の安定性の向上が認められる。この場合は、収着操作が同時であっても、ベリレン系顔料には親和力の問題からP型色素が先に収着しやすく、N型色素がその後から収着してゆく割合が多く、上記のように順序立てて収着操作を行なった場合と同じ層構造になった顔料粒子が多く出来る。

ここでN型色素とは、アミノ基またはその誘導基を有するトリフェニルメタン、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどの各種染料およびベリレン系顔料、ベリレン系顔料などである。また、P型色素とはスルホン基またはカルボキシル基を有するアゾ、アントラキノ、トリフェニルメタン、ニトロ、ニトロソ、キサンテン、アジン、キノリン、フタロシアニンなどの各種の染料およびフタロシアニン系顔料である。特にベリレンパーミリオン-ローズベンガル-マラカイトグリーンの組合せ、およびベリレンパーミリオン-銅フタロシアニン-マラカイトグリーンの組合せは良好な結果が得られた。ベリレン系顔料に対する色素収着は例えば染色が染料の場合、まず、P型色素

- 5 -

を常温で水または水-メタノール混合溶液に飽和量溶解させ、その飽和水溶液100部に対し0.1~10部のベリレン系顔料を入れ3時間以上攪拌し、その後さらにN型色素の飽和水溶液100部中加入し0.5~3時間放置後ろ過、乾燥をすることによって行なわれる。また、用いる色素が顔料である場合は、ベリレン系顔料表面上に例えばフタロシアニン系顔料を蒸着することによって行なわれるが、このフタロシアニン系顔料はベリレン系顔料10部に対して0.01部以下で、ベリレン系顔料表面上に薄く均質に蒸着させることが好ましい。

また、前記法に取ってやや増感効果が劣るが、P型色素とN型色素を水または水-メタノール混合溶液に飽和量溶解した水溶液100部に0.1~10部のベリレン系顔料を入れ色素収着を同時に行なうことも可能である。

次に、この二層色素収着を行なった光導電素子を結着剤樹脂と溶剤と共にボールミル、サンドミル、ロールミル、アトライター、振動ミルなどの混練分散機で均一な分散を行ない、光導電性組成物を作製する。

また、光導電性組成物中に通常の化学増感剤または光学増感剤添加することもでき、光学増感剤としては、やはりP型色素とN型色素の組み合わせであってもよい。

- 6 -

本発明に係わる結着剤樹脂としてはメラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、キシレン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリカーボネート樹脂、繊維素誘導体などの体積固有抵抗が $10^9 \Omega \text{cm}$ 以上の絶縁性を有する結着剤樹脂である。

この光導電性組成物を電子写真感光体に通常用いられるアルミニウム板、導電処理した紙、プラスチックフィルムなどの導電性支持体上に塗布し、光導電性層を形成する。塗布方法としては、必要ならば光導電性組成物に溶剤を加えて粘度を調整し、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、リパースローコーター、スプレーコーター、ホットコーター、スクイーズコーター等の塗布方式で被膜形成を行なう。塗布後、光導電性層として充分な帯電電位が付与されるようになるまで適当な乾燥装置を用いて乾燥を行なう。

本発明による電子写真感光体は、従来より行なわれている染料での光学増感に較べ増感効果が大きく、かつ繰り返し使用による感度の安定性が改良されており優れた特徴を持つものである。

すなわち、ベースとなる染料とP型色素とN型色素との組み合わせによって、増感効果は大きく変わってくるが適当なP型色素

- 7 -

1.2部およびセロソルブアセテート1.2部からなる組成物を磁製ボールミルにて48時間練成を行ない光導電性組成物を得る。

次に、この光導電性組成物を厚さ5 μ のアルミニウム箔と75 μ のポリエステルフィルムとのラミネートフィルムのアルミニウム上に乾燥膜厚が8 μ になるようにロールコートし、110℃に均一加熱されたオーブン中に1時間置き、電子写真感光体とした。この感光体をサンプルAと呼ぶ。こうして得られたサンプルAに対して-5.5KV、コロナギャップ10mm、10m/minの帯電スピードでコロナ放電を与え、放電停止後10秒後に2854°Kのタングステン光源にて10Luxの照度で露光する。この時の露光直前の電位が50%低下するのに要した光の照射量を感度とした。この様にして測定したサンプルAは最大表面帯電量-550V、感度5.7Lux \cdot secであり帯電性、感度ともに実用に充分な値であった。

実施例2～5

実施例1と同様の方法で、ベースとなるペリレンバミリオン(CI Pigment Red 123)顔料に対して表1で示すような色素I、IIをその順で収着させた光導電素子を実施例1と同様に感光体としたものをサンプルB～Eとした。サンプルB～Eに係る色素Iは、いずれもP型色素であり、色素IIはN型色

- 9 -

とN型色素との組み合わせを選ぶと単なる光学増感以上の効果がある。また本発明による感光体は、樹脂/光導電素子が重量比で1以上であり、例えば、硬化圧縮を用いた感光体の場合に比べ樹脂量が多く、被膜の物理的強度があり、可撓性に富む。また導電性支持体との接着力が大きい、耐湿性が良好である、経時変化が少ない、毒性上の問題がない、製造が容易であり安価である等の実用上優れた特徴を持つ。以下例をあげて説明する。

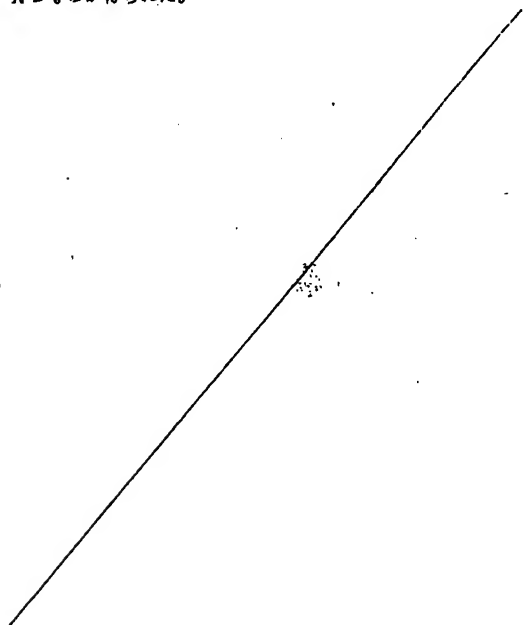
実施例1

水90部(以下、部とは重量部を示す。)、メタノール10部の混合液に、ローズベンガルを飽和量溶解させる。次にこの飽和溶液100部にペリレンバミリオン1部を入れ往復式振とう機にて4時間よく振とうする。次にフィルターでろ過を行ないろ過物を減圧下80℃で乾燥させた後、再び、これを水90部、メタノール10部混合液のマラカイトグリーン飽和溶液100部に入れ1時間振とうする。さらにこれをろ過し、減圧下80℃で乾燥後、粉碎を行ない2層色素処理を行なった光電素子を得た。

次に、この光導電素子1部、アクリルポリオール(武田薬品工業株式会社、メクラックA-702)3.6部、エポキシ樹脂(シエル化学社製、エポシ1007)0.5部、メチルエチルケトン

- 8 -

色素である。各サンプルの帯電量、感度の測定は実施例1と同様に行ない、その結果は表1中に示すが、いずれも優れた感度を持つものが得られた。



- 10 -

実施例6

ベリレンパーミリオン100部をパイレックス製ガラス管に入れ、 10^{-1} mmHgの減圧下、ベリレンパーミリオン上に銅フロシアニンを蒸着する。蒸着量は0.05部であった。次にこれにさらに実施例1と同様の方法でマラカイトグリーンを吸着させ、銅フロシアニン、マラカイトグリーンの2色素で処理を施したベリレン顔料による光導電素子Pを作り、この光導電素子Pを用いて実施例1と同様に感光体とする。この感光体について、実施例1と同様に、帯電量、感度を測定すると、帯電量-550V、感度6.1 Lux・secであった。

比較例1~4

ベリレンパーミリオンに、実施例1と同様の方法で、表2で示すような色素を吸着させ光導電素子とし、さらに感光体としたものをサンプルG~Jとする。サンプルG、Hは、1種の色素を吸着させたものであり、Iは、2種のN型色素を吸着させたものであり、Jは2種のP型色素を吸着させたものである。ただし、I、Jの各サンプルの2種の色素は同時に吸着操作を行なったものである。各サンプルの帯電量、感度の測定は実施例1と同様に行なった。結果は、表2中に示すが、P型色素、N型色素のいずれかからの1種による色素吸着、あるいはP型

-12-

実施例	ベース顔料	色素I	色素II	帯電量(V)	感度(Lux・sec)	サンプル名
2	ベリレンパーミリオン	シリウスアブダグリン	クリスタルバイオレット	-530	6.2	B
3	同	ローズベンガル	アリアントグリーン	-520	8.0	C
4	同	プロダクノール	クリスタルバイオレット	-500	7.2	D
5	ベリレンレッド (CI Pigment Red 190)	ローズベンガル	マラカイトグリーン	-550	6.5	E

-11-

色素とP型色素の2種の色素吸着を施したベリレン顔料、あるいはN型色素とN型色素の2種の色素吸着を施したベリレン顔料は、実施例1~6で示したN型色素とP型色素との組合せによる2種の色素吸着を施したベリレン顔料に比べて感光体にした場合、感度が劣っていた。

表 2

比較例	ベース顔料	色素	帯電量(V)	感度(Lux・sec)	サンプル名
1	ベリレンパーミリオン	マラカイトグリーン	-520	3.5	G
2	同	ローズベンガル	-530	3.0	H
3	同	クリスタルバイオレット アリアントグリーン	-580 -580	2.5	I
4	同	プロダクノール ローズベンガル	-560	3.3	J

-14-

-13-

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L22: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 21, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1981-18521D

DERWENT-WEEK: 200391

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrophotographic photoreceptor - has photoconductive compsn. layer contg. perylene pigment particles coated with cationic and anionic dyes

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYO INK MFG CO

TOXW

PRIORITY-DATA: 1979JP-0080749 (June 28, 1979)

[Search Selected](#) [Search ALL](#) [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 56005552 A	January 21, 1981		000	
<input type="checkbox"/> JP 86061380 B	December 25, 1986		000	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 56005552A	June 28, 1979	1979JP-0080749	

INT-CL (IPC): G03G 5/06; H01L 31/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56005552A

BASIC-ABSTRACT:

The photoreceptor is mfd. by coating (I) a conductive supporting base with (II) an organic photoconductive compsn. prepd. by dispersing (a) perylene pigment particles doubly coated with (b) the inner layer of cationic dye and (c) an outer layer of anionic dye in (d) a binder resin. Perylene pigment (e.g. Perylene Vermilion) is sensitised by treating with satd. aq. (methanolic) soln. of cationic dye, and then with satd. aq. soln. of anionic dye. The dye molecules are held on the perylene pigment particles by sorption. The sensitised pigment particles are mixed with binder resin (e.g. polyurethane, acrylate resin, etc.) which may contain chemical and/or spectral sensitisers. The resulting photoconductive compsn. is applied to the conductive base (e.g. metallised plastic film, etc.) by an ordinary coating technique.

The photoreceptor offers improved flexibility combined with excellent stability of photosensitivity and picture quality.

TITLE-TERMS: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEIVER PHOTOCONDUCTIVE COMPOSITION LAYER CONTAIN PERYLENE PIGMENT PARTICLE COATING CATION ANION DYE

DERWENT-CLASS: A89 E24 G08 P84

CPI-CODES: A12-L05D; E06-D18; G06-F06;